

未来的显示与照明： 无机纳米晶电致发光器件 ——从分子设计到结构优化

张晓松 李岚 编著



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

未来的显示与照明： 无机纳米晶电致发光器件 ——从分子设计到结构优化

张晓松 李 岚 编著

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

纳米晶是准零维纳米半导体材料,体现了对电子能带的控制作用。当纳米晶中电子被约束在小范围内,由于尺寸量子效应和介电限域效应的影响,纳米晶显示出独特的荧光特性。本书涉及材料的分子设计、纳米晶材料制备与性能研究、纳米晶电致发光器件制备与性能研究、超材料结构优化发光性能研究等内容。

本书采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波超软赝势法,对多元纳米晶的能带结构、态密度和光学性质进行计算,实现针对发光性能材料的有效设计;制备了多种纳米晶电致发光器件,实现了对纳米晶电致发光光谱的调控;特别是提出了超材料结构优化方法,在纳米晶电致发光器件中引入三角晶格、四角晶格和六角晶格二维光子晶体结构超材料,实现了对光子能带的控制作用,提高了器件的发光性能;将纳米晶与光子晶体结合,以便实现同时控制电子和光子,为研制高效发光器件提供新的可能。

图书在版编目(CIP)数据

未来的显示与照明:无机纳米晶电致发光器件:从分子设计到结构优化/张晓松,李岚编著. —天津:天津大学出版社,2014.6

ISBN 978-7-5618-4913-7

*. ①无机材料—电致发光—发光器件—研究 IV. ①TN383

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第303839号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路92号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647
网 址 publish.tju.edu.cn
印 刷 天津大学出版社有限责任公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 169mm×239mm
印 张 10
字 数 218千
版 次 2014年6月第1版
印 次 2014年6月第1次
定 价 29.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 发光器件在照明领域的应用	(1)
1.2 发光器件在显示领域的应用	(5)
1.3 纳米晶电致发光器件有望成为发展的方向	(10)
参考文献	(17)
第2章 ZnS 点缺陷的电子结构和光学性质计算与实验验证	(20)
2.1 引言	(20)
2.2 理论模型与计算方法	(20)
2.3 ZnS 及其存在本征缺陷时的电子结构分析	(23)
2.4 本章小结	(31)
参考文献	(31)
第3章 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶的电子结构及光学性质计算与实验验证	(33)
3.1 引言	(33)
3.2 实验部分	(34)
3.3 结果与讨论	(35)
3.4 本章小结	(43)
参考文献	(43)
第4章 ZnS_2Er 电子结构和光学性质的第一性原理计算	(46)
4.1 引言	(46)
4.2 结构与参数设置	(46)
4.3 结果与讨论	(48)
4.4 本章小结	(53)
参考文献	(53)
第5章 ZnS 纳米晶电致发光器件研究	(56)
5.1 光谱可连续调控的 ZnS 纳米晶电致发光器件研究	(56)
5.2 ZnS 纳米晶/聚合物复合发光器件研究	(60)
5.3 本章小结	(62)
参考文献	(63)
第6章 基于 ZnS/SiO_2 纳米晶的 EL 发光器件及宽谱发射	(65)
6.1 引言	(65)
6.2 材料合成与器件制备	(66)

6.3 器件发光性能研究	(66)
6.4 本章小结	(69)
参考文献	(70)
第7章 ZnO 纳米晶/SiO ₂ 复合器件的可调控电致发光光谱的研究	(72)
7.1 引言	(72)
7.2 实验	(72)
7.3 结果与讨论	(73)
7.4 本章小结	(76)
参考文献	(77)
第8章 全无机 ZnO 纳米棒/SiO ₂ 电致发光器件的研究	(79)
8.1 引言	(79)
8.2 实验	(80)
8.3 结果与讨论	(81)
8.4 本章小结	(85)
参考文献	(86)
第9章 PbS 纳米晶电致发光器件研究	(89)
9.1 PbS 纳米晶制备与光谱调控研究	(89)
9.2 基于 PbS 量子点 LED 的制备及特性表征	(94)
9.3 本章小结	(98)
参考文献	(99)
第10章 二维光子晶体结构提高纳米晶电致发光效率研究	(102)
10.1 三角空气圆孔结构的二维光子晶体对纳米晶电致发光效率影响 ...	(102)
10.2 四角空气圆孔结构的二维光子晶体对纳米晶电致发光效率影响 ...	(120)
10.3 六角空气圆孔结构的二维光子晶体对纳米晶电致发光效率影响 ...	(134)
10.4 本章小结	(152)
参考文献	(152)

第 1 章 绪 论

1.1 发光器件在照明领域中的应用

自人类学会钻木取火以来,照明经历了从火、油到电的发展历程,照明工具亦经历了多次变革,从火把、动物油灯、植物油灯、蜡烛、煤油灯到白炽灯、日光灯,直至今日琳琅满目的装饰灯、节能灯等,可以说照明工具的发展历程是人类发展历史的见证。

人类最早的照明工具是火把,自发现钻木可以取火以后,火就成为人类照明的主题。经过漫长的历史变迁,人类开始使用油灯照明。油灯经历了从动物油灯到植物油灯,再到煤油灯的演变,同时人类也开始使用石蜡制作蜡烛照明。火把、油灯、煤油灯、蜡烛、煤气灯这些照明工具都是通过物质燃烧发光照明的。这种以火照明的方式是人类取自自然的智慧结晶,火焰发出的光与热全面改变了人类的生活。

1879 年美国的托马斯·爱迪生发明了电灯,人类社会从此走向了电气照明的时代,这是人类科学照明史上一次大的飞跃。

白炽灯(Incandescent lamp)是将灯丝通电加热到白炽状态,利用热辐射发出可见光的电光源,如图 1.1 所示。自 1879 年美国的托马斯·爱迪生制成了碳化纤维(即碳丝)白炽灯以来,人们对灯丝材料、灯丝结构、充填气体种类等不断进行改进,白炽灯的发光效率也相应提高。但白炽灯所耗电能仅有一小部分转为可见光,发光效率低,一般为 $10 \sim 15 \text{ lm/W}$ 。由于白炽灯的发光效率及其他光电参数较差,它正逐步被新光源取代。

卤钨灯(Halogen Lamp)是填充气体内含有部分卤族元素或卤化物的充气白炽灯,如图 1.2 所示。当灯丝发热时,钨被蒸发,接近玻璃管壁时,钨蒸气被冷却并和卤素原子结合形成卤化钨。由于卤化钨是一种很不稳定的化合物,当卤钨化合物扩散到较热的灯丝周围区域时又分解为卤素和钨,释放出来的钨又在灯丝上沉积下来,弥补被蒸发掉的部分。通过这种往复循环,卤钨灯的亮度和色温更高,发光效率也有所提高,同时灯丝的使用寿命也得到延长,是白炽灯的数倍。但是,卤钨灯辐射出来的热量很大,灯体温度高。

荧光灯(Fluorescent Lamp)如图 1.3(a)所示。荧光灯的灯管内壁涂有荧光粉,管内充有 $400 \sim 500 \text{ Pa}$ 压力的氙气和少量的汞。通电后,液态汞蒸发成压力为 0.8 Pa 的汞蒸气。在电场作用下,汞原子不断被激发从原始状态转变成激发态,继而又从激发态自发地返回到基态,并辐射出波长为 253.7 nm 和 185 nm 的紫外线(主

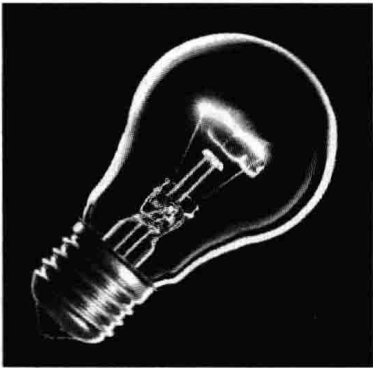


图 1.1 白炽灯



图 1.2 卤钨灯

峰值波长为 253.7 nm，占全部辐射能的 70% ~ 80%；次峰值波长为 185 nm，约占全部辐射能的 10%），以释放多余的能量。荧光粉吸收波长为 253.7 nm 紫外线的辐射能后发出可见光，使用不同荧光粉可以产生不同的发光效果。由于荧光灯所消耗的电能大部分用于产生紫外线，因此荧光灯的发光效率远比白炽灯和卤钨灯高，是节能的电光源。

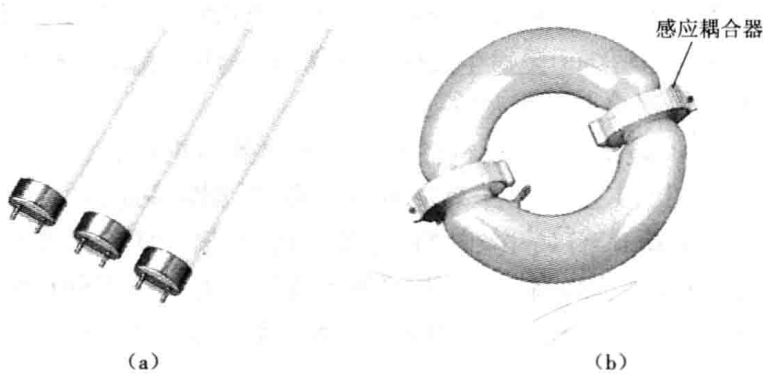


图 1.3 荧光灯和无极荧光灯

(a) 荧光灯 (b) 无极荧光灯

简言之，荧光灯是利用低气压的汞蒸气在放电过程中辐射紫外线，进而激发荧光粉发出可见光的照明灯具。

无极荧光灯 (Electrodeless Fluorescent Lamp)，是基于电磁感应，利用高频电压、低气压使灯内气体雪崩电离辐射紫外线，进而激发荧光粉发出可见光的照明灯具，如图 1.3 (b) 所示。无极荧光灯通常由高频发生器、耦合器和灯管三部分组成，灯管内充入惰性气体及微量水银，灯管内壁涂有反射可见光的荧光粉，在输入一定范围值的电压后，高频发生器产生高频电压，并通过功率耦合在灯管内建立静电强磁场，使灯管内的气体雪崩电离形成等离子体，继而从激发态自发地返回基态并辐射出紫外线，灯管内壁的荧光粉吸收紫外线产生可见光。无极荧光灯具有高辉

度、高效率、低耗电、无频闪、体积小、寿命长等优点。

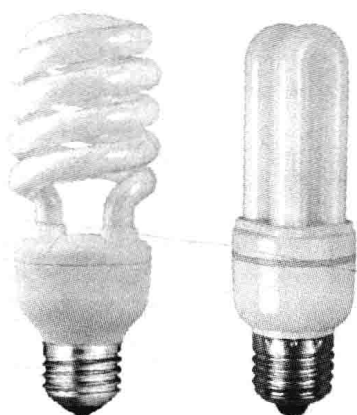


图 1.4 节能灯

节能灯(Energy Saving Lamp)是将荧光灯与电子镇流器组合成一个整体的照明设备,如图 1.4 所示。节能灯灯座的接口与白炽灯相同。节能灯的工作原理与一般的荧光灯相同,区别在于它的管内壁上涂的荧光材料是一种高发光性能的稀土三基色荧光粉,发光效率高于一一般荧光粉,所以亮度更高,同样光照度时可用较小瓦数的灯实现,因此更加节省能源。同时,节能灯采用的是由电容、电阻、电感等电子元件组合而成,并采用电子技术驱动电光源的新型电子镇流器,它将低频的交流电通过整流转变为直流电,再经过逆变器转换为较高频率的交流电,用高频能量来驱动灯管,使镇流器启辉、灯管点亮并正常工作。镇流器启辉时需要的电流较小,更省电。因此节能灯具有光效高、节能效果明显、寿命长、体积小、使用方便等优点。

发光二极管(Light-Emitting Diode,LED)是一种能够将电能转化为可见光的固态半导体器件。发光二极管的发明,带来了人类照明领域的春天,成为继爱迪生发明白炽灯后照明技术的革命。下一代新型照明光源是 LED 灯(图 1.5),即用高亮度发光二极管做的照明灯。它具有高效、节能、寿命长、环保等一系列优点。LED 的两极分别由 p 型半导体和 n 型半导体构成, p 型半导体和 n 型半导体之间有一个过渡层,称为 p-n 结。在注入正向的直流电时,电子从 n 型半导体流向 p 型半导体,在 p-n 结区间的少数载流子与多数载流子复合时会把多余的能量以光的形式释放出来,从而把电能直接转化为光能。日本日亚化学工业株式会社(Nichia)于 1993 年开发出世界上第一个蓝光 LED,在此基础上加入黄光荧光粉可以实现白光发射。LED 灯与传统的照明光源相比具有以下显著的特点。

(1) 效率高。由于 LED 的光谱几乎全部集中于可见光区域,效率为 80% ~ 90%,而白炽灯的可见光转换效率仅为 10% ~ 20%。

(2) 光色纯,光线质量高。单一颜色 LED 的光谱狭窄,谱线集中在可见光波段。

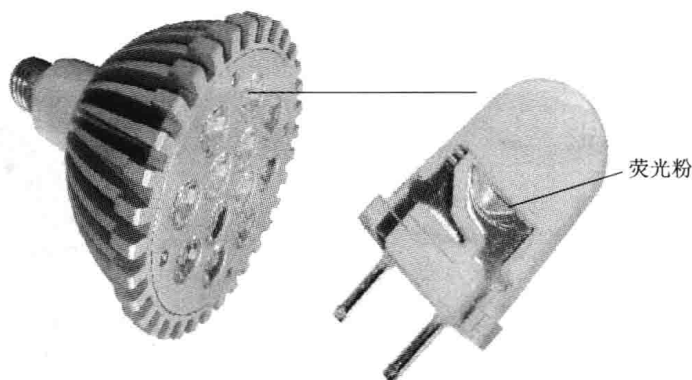


图 1.5 LED 灯

(3) 能耗小。单体 LED 的功率一般为 $0.05 \sim 1 \text{ W}$ 。

(4) 寿命长。单体 LED 在电流为 10 mA ，典型正向偏置电压为 2 V 时，其寿命可超过 $100\,000 \text{ h}$ 。

(5) 可靠、耐用、安全。LED 灯没有传统灯泡的钨丝、玻璃壳等易损部件，维护费用低廉。

(6) 应用灵活。LED 灯体积小，便于造型，可做成点、线、面等各种形式。

(7) 响应快。LED 灯响应时间为纳秒级，而白炽灯的响应时间为毫秒级。

(8) 无污染、全固化。LED 灯废弃物不像荧光灯废弃物一样含汞。

(9) 控制灵活。通过控制电路很容易调控 LED 灯亮度，实现多样的动态变化效果。

因此白色 LED 光源是一种环保、节能的绿色照明光源，被认为是 21 世纪最有价值的新光源，已经成为发展绿色照明光源的新方向。

有机发光二极管 (Organic Light-Emitting Diode, OLED) 是由正极 (在玻璃基板上镀一层透明的铟锡氧化物 ITO)、负极 (由金属或合金组合而成, Ag、Al、Mg、In、Li、Ca 的金属材料)、有机材料层 (电子-空穴注入层、电子-空穴传输层、发光层) 等组成的。在这个结构中，电子传输层输出电子，空穴注入层提供空穴，在发射层和传导层的交界处电子会与空穴结合。此时电子会以光子的形式释放能量，使 OLED 发光。光的颜色取决于发射层有机物分子的类型，如果在同一片 OLED 上放置几种有机薄膜就能形成彩色光或白光。光强取决于流过发光二极管电流的大小，电流越大，发光二极管的亮度就越高。

OLED 作为光源具有体积小、发光面积大、发光亮度高、显色性好、功效高、柔性可任意弯曲、可实现全固化、直流低压驱动等优点，而且生产成本低廉，实验室柔性白光 OLED 器件和商用 OLED 灯如图 1.6 所示。透明 OLED 可以直接做成窗户，一方面白天它能让光线照射进来，另一方面晚上它又能发光当作光源。但是与显示器件相比，材料自身的特性限制了其发展。一方面因为有机半导体材料一般为宽带隙发射的材料，其发光偏向于蓝紫光甚至紫外光，白光材料不易获得；另一方

面,目前 OLED 光源主要采用多种荧光基团混合制备白光器件,但这样材料发光较弱限制了其发光效率。因此人们转而采用红橙荧光粉涂覆在高亮度蓝光 OLED 器件上制备白光器件,但这样也存在光转化效率问题。而且有机物对氧气、水汽非常敏感,稳定性差,无法满足所要求的照明器件使用寿命,大大降低了 OLED 在照明领域的优势。照明使用的 OLED 要求发光面积更大、使用寿命更长,这也增加了器件封装的难度。

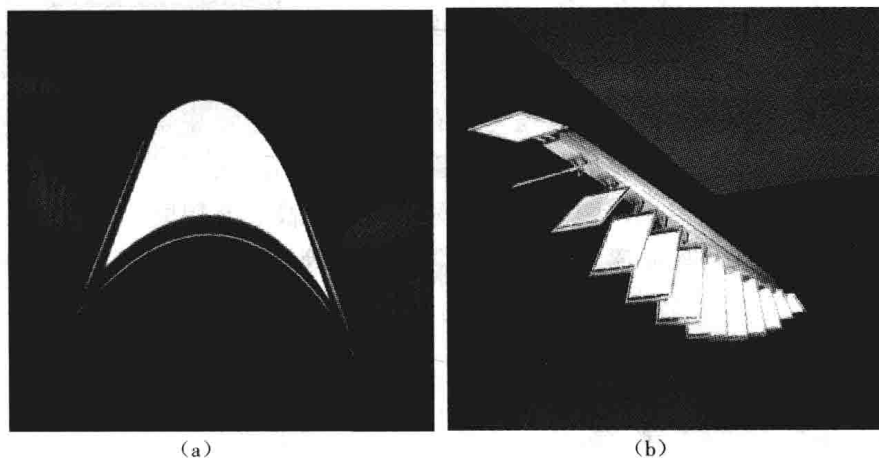


图 1.6 OLED 灯

(a) 实验室柔性白光 OLED 器件 (b) 商用 OLED 灯

1.2 发光器件在显示领域的应用

古代显示技术的特点是简单、直观。人们利用火与光来照明、煮食、取暖、驱兽和传递信息等。

现代显示技术是光与电的结合,也是光与近代科学成就的结合。它追求的目标是清晰、准确、实时、直观、方便、节能、携带信息量大、色彩丰富和立体化等。它是近代科技发展的产物,是现代科学技术的一个重要组成部分。人的感觉器官中接收信息最多的是视觉器官(眼睛),在生产和生活中,人们需要越来越多地利用丰富的视觉信息。

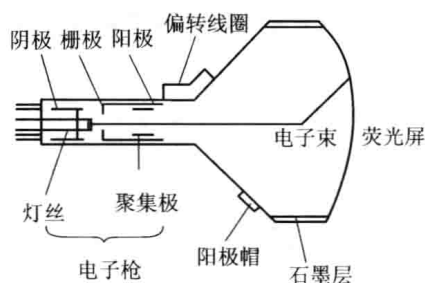
1897 年,德国的 K. F. 布劳恩发明了阴极射线管,并将其用于测量仪器上显示快速变化的电信号,第二次世界大战期间,阴极射线管又被用来显示雷达信号。战后,电视技术的发展成为显示技术发展的重要基础。20 世纪 50 年代初期,电子束管开始用于计算机的输出显示,20 世纪 50 年代初期制成电致发光显示器件,探索交、直流粉末型和交、直流薄膜等显示技术,并逐步提高了亮度和发光效率。20 世纪 60 年代制成液晶显示器件,这一时期还出现了等离子体显示和发光二极管显示技术,并对电致变色显示和电泳显示等进行了研究。激光器出现以后,激光在显

示上的应用受到重视,产生了全息显示,为了满足军事指挥中心的需要,研制出多种大屏幕显示设备。20 世纪 70 年代初期,微型计算机的出现和大规模集成电路技术的发展,使显示设备的处理部件得到重大改进,显示软件也得到相应的发展。因此以电子束管为基础的图形、图像、彩色显示设备的应用进入了一个新的发展时期。

阴极射线管(Cathode Ray Tube,CRT)显示器主要由五部分组成:电子枪(Electron Gun)、偏转线圈(Deflection Coil)、荫罩(Shadow Mask)、荧光粉层(Phosphor)及玻璃外壳。它曾是应用最广泛的显示器之一,阴极射线管显示器具有可视角度大、无坏点、色彩还原度高、色度均匀、有可调节的多分辨率模式、响应时间极短等优点,随着微电子技术和集成电路的广泛应用,信息产品逐渐向小型化、节能化、高密度化方向发展,阴极射线管显示器功耗高、有辐射、体积大、质量大等缺点影响了其市场份额并逐渐被淘汰。阴极射线管显示器外观及工作原理图 1.7 所示。



(a)



(b)

图 1.7 阴极射线管显示器

(a) 外观 (b) 工作原理

液晶显示屏(Liquid Crystal Display,LCD)的每个像素由以下部分构成:悬浮于两个透明电极(铟锡氧化物)间的一列液晶分子层,两边外侧有两个偏振方向互相垂直的偏振过滤片。如果没有电极间的液晶分子层,光通过其中一个偏振过滤片时的偏振方向将和第二个偏振过滤片完全垂直,因此被完全阻挡。但是如果通过一个偏振过滤片的光线偏振方向被液晶分子层旋转,那么它就可以通过另一个偏振过滤片。液晶分子层对光线偏振方向的旋转可以通过静电场控制,从而实现对光的控制。液晶显示屏技术根据电压的大小来改变亮度,彩色液晶显示屏中,每个像素分成三个单元,或称子像素,附加的滤光片分别标记红色、绿色和蓝色,三个子像素可独立进行控制,对应的像素便产生了成千上万甚至上百万种颜色,颜色组件按照

不同的像素几何原理进行排列。液晶显示器及其工作原理如图 1.8 所示。

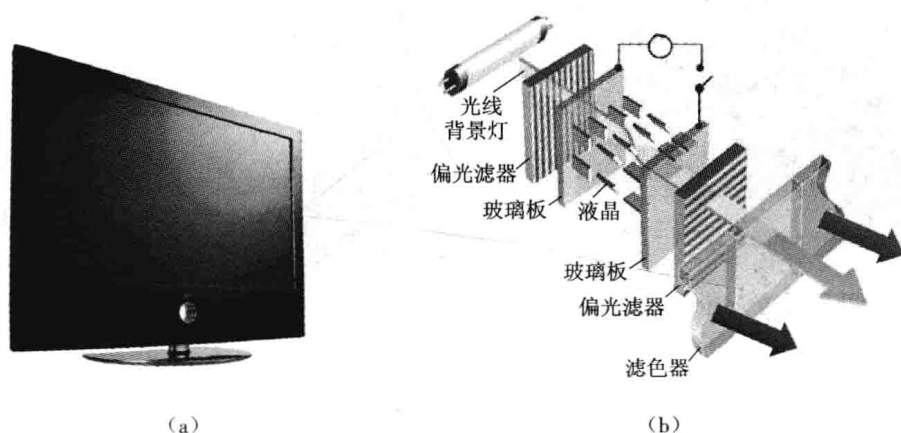


图 1.8 液晶显示器
(a) 外观 (b) 工作原理

目前液晶显示屏在平板显示市场中占据了主要地位。液晶自身不是发光器件而是光开关，但其背光源的发光质量对显示质量至关重要。使用 LED 或 CCFL (Cold Cathode Fluorescent Lamp, 冷阴极荧光灯) 为背光源，其中 LED 作为背光源的液晶显示屏得到更广泛的应用。

等离子显示屏 (Plasma Display Panel, PDP) 主要利用电极加电压，惰性气体游离产生的紫外光激发荧光粉发光制成显示屏。等离子显示屏的每个发光单元工作原理类似于霓虹灯，每个灯管加电后就可以发光。显示屏由两层玻璃叠合、密封而成。在上、下玻璃板之间施加一定电压，电极触电点火后，电极表面会产生放电现象，使显示单元内的气体游离产生紫外光，紫外光激发荧光粉产生可见光。一个像素包括红、绿、蓝三个发光单元，应用三基色原理通过组合形成 256 色光。等离子显示器外观及其工作原理如图 1.9 所示。

场发射显示器 (Field Emission Display, FED) 是利用冷阴极阵列发射与荧光材料，将电子能量有效地转化为可见光能量的显示器件。其发光原理为：在发射与接收电极中间的真空带中导入高电压以产生电场，使电场刺激电子撞击接收电极下的荧光粉，从而产生发光效应。这种发光原理与阴极射线管类似，都是在真空中让电子撞击荧光粉发光，其中不同之处在阴极射线管由单一的电子枪发射电子束，透过偏向轨来控制电子束发射扫描的方向，而场发射显示器拥有数十万个主动冷发射子，因此在构造上场发射显示器可以达到比阴极射线器显示器节省空间的效果。其次在于电压部分，阴极射线器显示器需要 15 ~ 30 kV 的工作电压，而场发射显示器的阴极电压小于 1 kV。

发光二极管显示器由发光二极管点阵组成 (图 1.11)，电流从发光二极管阳极

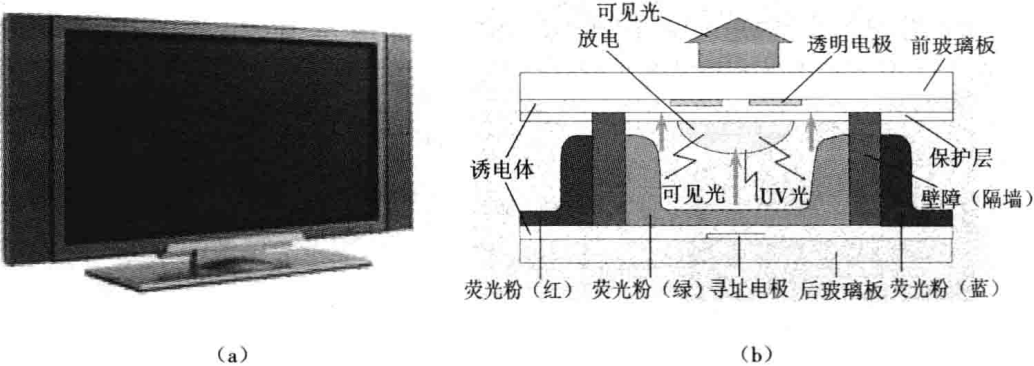


图 1.9 等离子显示器

(a) 外观 (b) 工作原理

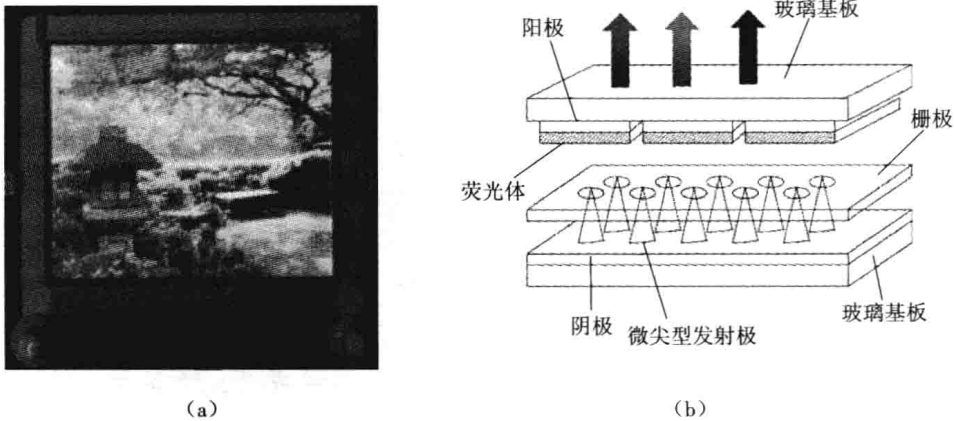


图 1.10 场发射显示器

(a) 外观 (b) 工作原理

流向阴极时，半导体晶体就发出不同颜色的光线，光的强弱与电流有关，通过红色、绿色和蓝色灯珠的亮灭来显示文字、图片、视频，内容可以随时更换，各部分组件都是模块化结构的显示器件。其通常由显示模块、控制系统及电源系统组成。显示模块由发光二极管的点阵构成，负责发光显示；控制系统通过控制相应区域的亮灭，来显示文字、图形、图像、动画、视频、录像等各种信息；电源系统负责将输入电压电流转为发光二极管显示器需要的电压电流。发光二极管显示器是一种用发光二极管按顺序排列而制成的新型成像电子设备，广泛应用于大型广场、商业广告、体育场馆、信息传播、新闻发布、证券交易等社会经济的许多领域，但是其分辨率较低、清晰度较差，只适合远距离观看，很难作为近距离观看的显示器。

有机发光二极管的出现解决了电致发光器件在面积方面的限制。1987 年，美国罗切斯特大学柯达实验室教授、美籍华人邓青云 (C. W. Tang) 博士在《应用物理



图 1.11 发光二极管显示器

快报》(*Applied Physics Letter*)上报道了其用有机小分子薄膜制备的有机发光二极管。1990 年, Burroughes 等人发现共轭高分子材料(Polycp-phenylene Vinylene)(PPV)可以作为发光材料并通过简单的工艺制备出类似于的聚合物发光二极管(Polymer Light-Emitting Diode, PLED), 从此在全世界范围内掀起了和聚合物发光二极管研究的热潮。虽然工作原理和发光二极管相似, 但由于其材料的加工性能好, 有望制备成大面积柔性薄膜器件, 如图 1.12 所示。

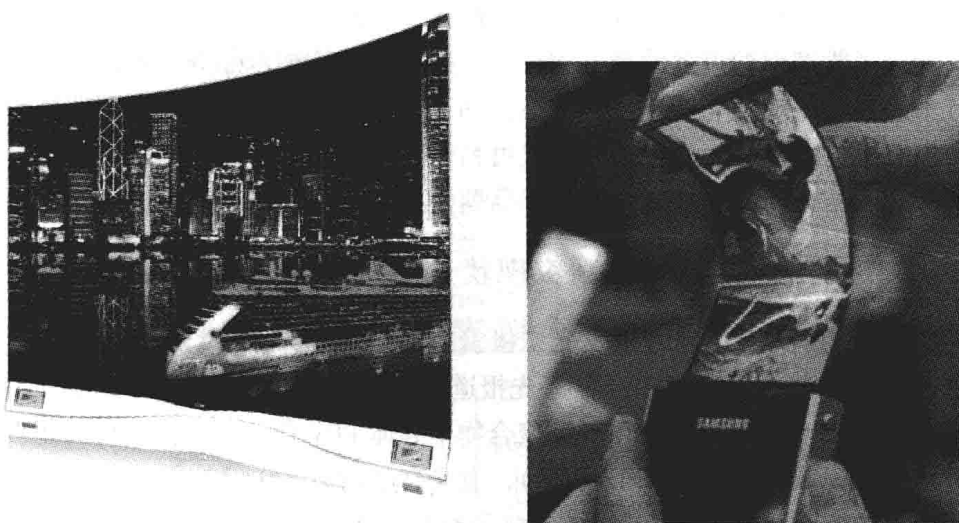


图 1.12 有机发光二极管显示屏

与 LED 相比, OLED 的显示像素高且生产成本有望进一步降低。与液晶显示器相比, OLED 具有超薄(厚度可以控制在 1 mm 左右)、超轻(质量可以减小到 1 g 左右)、广视角(无视角限制,甚至可以制备成透明显示器或双面显示器)、刷新速度快(开关响应速度至少比液晶快几百倍)、清晰度高且不受驱动行为的影响、功耗低、低温特性好($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下性能不受影响)和可以实现独特的柔性显示等优点, 被

认为是未来显示技术的发展方向。现在已经在手机、数码相机、多媒体播放器及小尺寸平板显示屏中得到了应用。但是有机物对氧气、水汽非常敏感,稳定性差;发热效应下的材料分解或者改性导致的器件寿命缩短,制约其发光效率的提高。

1.3 纳米晶电致发光器件有望成为发展的方向

纳米晶发光材料由少量原子或原子团构成。在纳米晶中,电子被约束在小范围内,由于尺寸量子效应和介电限域效应的影响,纳米晶发光材料显示出独特的物理和化学特性。特别是通过控制纳米晶的尺寸可以调节其能隙的大小,这使得半导体纳米晶材料已成为当今能带工程的一个重要组成部分,在纳米电子学领域具有极大的应用潜力。

无机纳米晶发光二极管将有机薄膜器件的生产工艺和量子点发光的优异性能结合起来,有望发明出寿命长、效率高、稳定性高且成本低、易加工、柔性好、大面积的发光器件。半导体材料稳定的化学性质不但克服了有机发光半导体产品的寿命问题,而且其不会被氧化,整个生产过程不需要在真空条件或惰性气体保护下进行,又可以大大降低生产成本。无机纳米晶的发光光谱单色性好、光学稳定性好,可以解决有机物的色漂移和色彩纯度不够等问题。无机纳米晶半导体材料的高电子迁移率可以实现有机半导体的载流子平衡注入。同时无机纳米晶发光二极管具有与有机发光二极管类似的可溶液加工的特点,即将半导体纳米晶放于特定溶剂中经过旋涂技术便可制备成发光层。将无机纳米晶半导体材料应用到有机照明器件中这一创新,把有机材料良好的加工性和无机材料的高电子迁移率、稳定的物理化学性能进行了完美的结合,为制造高性能的照明器件提供了一种新的方法。

1.3.1 单色纳米晶照明器件研究现状

将纳米晶量子点应用到有机发光二极管中的研究始于20世纪末。第一个QDs-LED由Alivisatos研究小组在1994年率先报道。他们将具有电子传输性能的n型半导体CdSe量子点作为发光材料,用p型聚合物半导体PPV作为空穴传输材料制备的器件(器件结构与发光性能如图1.13所示),发光亮度约为 100 cd/m^2 。

Alivisatos研究小组又于1997年将核壳结构的CdSe/CdS半导体纳米晶成功用于有机无机复合结构的照明器件:ITO/PPV/CdSe(CdS)/Mg/Ag,其亮度可达 600 cd/m^2 ,电流密度为 1 A/cm^2 ,起亮电压为4V,寿命可以达到数百个小时,而且发光颜色可以通过调节CdSe/CdS核壳结构的纳米晶的尺寸从红色变化到绿色,与没有修饰的CdSe纳米晶制成的相似的器件相比,其量子效率和寿命都有明显提高。

1999年,M. Gao等人利用纳米CdTe层为发光层,PDDA为空穴传输层,同样获得了颜色可调的照明器件,其光谱如图1.14所示。

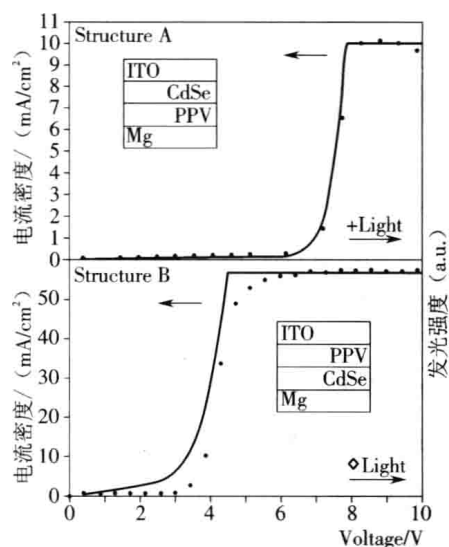


图 1.13 器件结构与发光性能

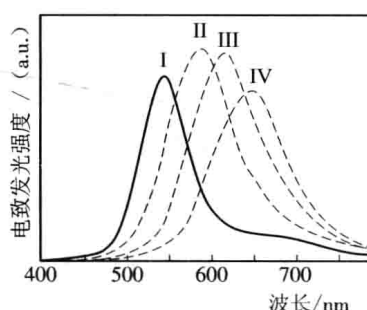


图 1.14 多波长纳米晶电致发光器件

2002 年, S. Coe 等人采用多层器件结构(图 1.15), CdSe/ZnS 核壳结构纳米晶作为发光层夹在电子传输层和空穴传输层材料之间, 这样将发光效率提高了近 25 倍, 在亮度为 $2\,000\text{ cd/m}^2$ 时, 效率达 1.6 cd/A , 可以与有机发光二极管相媲美。2006 年, 美国麻省理工学院的化学家 M. G. Bawendi 等人用 NiO 作为无机空穴传输层的纳米晶电致发光器件(图 1.16)实现了 $3\,000\text{ cd/m}^2$ 的亮度^[14]。

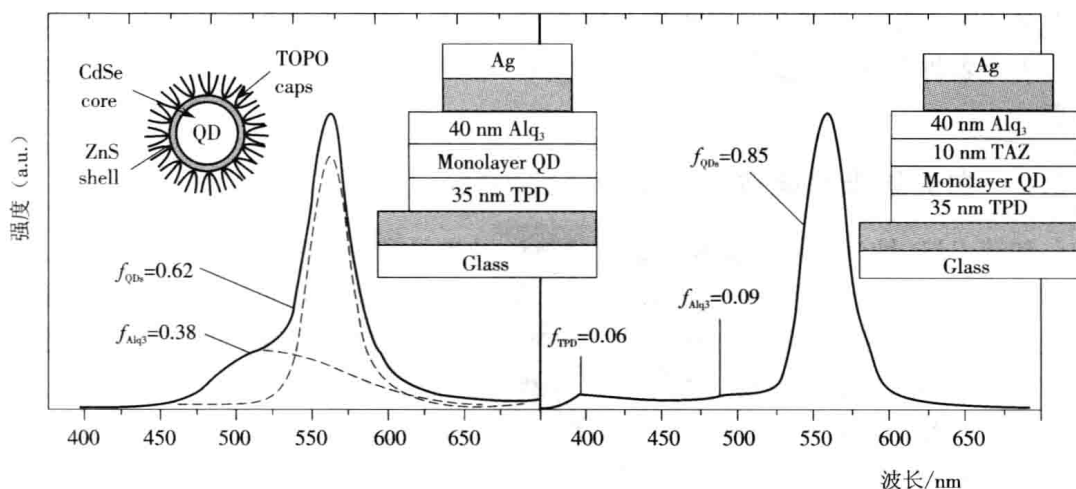


图 1.15 高效率纳米晶电致发光器件

2006 年, 我国中科院化学所李永舫小组采用核壳结构的 CdSe/ZnS 和 CdSe/CdS/ZnS 纳米晶, 同时选用合适的空穴传输层与电子传输层材料(图 1.17), 获得的最大亮度分别为 $9\,064\text{ cd/m}^2$ (红光)、 $3\,200\text{ cd/m}^2$ (橙光)、 $4\,470\text{ cd/m}^2$ (黄光) 和 3

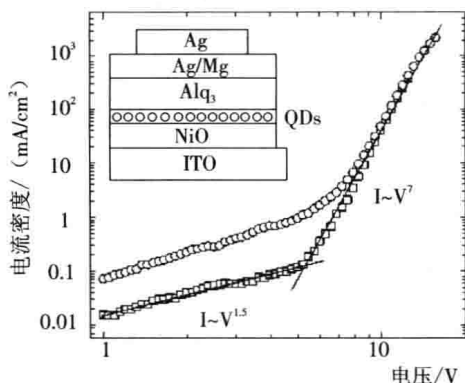


图 1.16 具有无机传输层的纳米晶电致发光器件

700 cd/m² (绿光) 的单色器件。

在具有有机传输层的纳米晶电致发光器件发展的同时, 基于全无机量子点的照明器件也逐渐被关注, 2008 年以色列希伯来大学的 U. Banin 教授用无机材料 NiO 作为空穴传输层、ZnO: SnO₂ 作为电子传输层、ZnCdSe 纳米晶量子点作为发光层, 首次制备了全无机 QDs-LED (图 1.18), 其亮度达 200 cd/m²。2009 年, W. K. Bae 等报道了用四元化合物 CdSeZnS 包覆的 CdS 纳米晶量子点作为发光层的 QDs-LED, 其发光颜色为绿色, 但色坐标受四元化合物的组分影响发生变化。该器件启亮电压约 3.5 V, 流明效率为 5.2 cd/A, 发光亮度达 10 000 cd/m²。同年, Anikeeva 制备的 CdSe 量子点发光颜色可以遍及整个可见光谱, 并且通过相同的结构制备了五颜六色的 QDs-LED, 器件结构及光谱如图 1.19 所示。经过近二十年的努力, 单色量子点发光器件取得了飞速的发展, 器件达到了较高的效率且实现了几乎所有颜色的发射。

1.3.2 白光纳米晶电致发光器件研究现状

随着 CdSe 纳米晶制备技术的成熟, CdSe 纳米晶作为一种颜色成分被用于白光发射的有机无机混合器件中。A. Rizzo 等在 2005 年通过将 CdSe 纳米晶量子点掺入到一种蓝色的聚合物材料 (PFH-MEH) 中并用 Alq₃ 作为电子传输层兼绿光发光材料成功制备了白光发射的混合器件, 器件结构及光谱如图 1.20 所示。2007 年 P. O. Anikeeva 等率先使用三基色 CdSe 纳米晶量子点制备了白光发光器件, 器件结构及光谱如图 1.21 所示。

与半导体纳米晶相关的白光照明器件的机制也被许多研究小组所关注, 尽管早在 1997 年 S. Kirstein 等制备的 CdSe/PPV 器件发光光谱很宽, 看起来接近白光; 1999 年 M. Gao 制备的 (CdSe/PAH) × n 器件发光颜色也接近白光。但直到 2010 年 M. A. Schreuder 等利用自己合成的超小 CdSe 纳米晶制备出了白光器件, 如图 1.22 所示其光谱能量比较均匀地分布在可见光区, 他们认为该器件的宽谱发射并不